

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-287838

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)11月20日

G 11 B 7/24  
B 41 M 5/26A-8421-5D  
X-7265-2H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 情報記録媒体

⑯ 特 願 昭63-118470

⑰ 出 願 昭63(1988)5月16日

⑱ 発 明 者 小 林 忠 神奈川県川崎市幸区柳町70番地 株式会社東芝柳町工場内  
 ⑲ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地  
 ⑳ 代 理 人 弁 理 士 鈴 江 武 彦 外 2 名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

情報記録媒体

## 2. 特許請求の範囲

基板と、光ビームの照射によって照射部分が異なる2つの相間で相変化する記録層とを有する情報記録媒体であって、前記記録層は、一般式  
 $(Mg_{100-x-y}Zn_xAl_y)_{100-z}D_z$  (ただし、 $x, y, z$ は原子%で表わされ、夫々  $0 < x < 100, 0 < y < 100, 0 < z < 25$  の範囲内にあり、 $A$ は  $Te, Se, Ge, Si$  及び  $Sb$  からなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、 $D$ は  $Tl, Pb, Bi, Pt$  及び  $Au$  からなる群から選択される少なくとも1種の元素である。)で表される組成の合金を含むことを特徴とする情報記録媒体。

## 3. 発明の詳細な説明

[発明の目的]

(産業上の利用分野)

この発明は、レーザビーム等の光ビームを記

録層に照射し、その照射条件によって照射部分に相変化を誘起させて情報を記録・消去し、この相変化に伴う反射率、透過率等の光学特性の変化を検出することにより情報を再生する情報記録媒体に関する。このような情報記録媒体としては、光ディスク又は光カード等がある。

(従来技術及びその課題)

従来、所謂イレーサブル光ディスク等の情報の消去が可能な情報記録媒体として、相変化型のものが広く知られている。この相変化型情報記録媒体は、例えば、ガラス又はプラスチック(ポリカーボネート樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂等)からなる基板と、この基板上に形成された記録層とを備えている。この記録層を形成する材料としては、例えば  $GeTe$  等のカルコゲナイド系合金が知られており、これらは異なる条件の光ビーム(例えばレーザビーム)を照射することにより、例えば結晶と非晶質との間で可逆的に相変化するので、この相変化を利用して情報を記録及び消去し、これらの相変化に伴う反射率又は透過

率等の光学的特性の変化を利用して情報を読取ることができる。

このような記録層としては、光ビームの照射条件によって相変化が生じ易い共晶組成を有する材料や金属間化合物を形成する材料が適している。

しかしながら、従来、相変化型情報記録媒体の記録層として用いられているGeTe等の合金は、一応上述の条件は満足するものの、未だ情報記録媒体として十分な特性を保持しているとは言えない。特に、相変化に伴う光学的特性の変化量、即ち再生信号の大きさを一層向上させること、並びに、初期化、記録及び消去を高速化することが望まれている。また、結晶-非晶質間の相変化により情報を記録・消去する場合には、通常記録部分が非晶質になるが、一般に非晶質は比較的安定性が低いため、非晶質状態をより安定化することも要求されている。

この発明はかかる事情に鑑みてなされたものであって、再生信号が大きく、また、初期化、記録及び消去を高速化することができ、更に、記録し

の記録層としての条件を満たす材料であり、且つ相変化に伴う光学的特性の変化量が大きい。この合金に、Dで表される元素を25原子%未満含有させることにより、非晶質相を安定化させること、及び、結晶化速度を高めることができる。従って、前述のような組成の記録層では、再生信号レベルを高くすること、並びに、初期化、記録及び消去を高速化することができ、記録した情報が安定である。

#### (実施例)

以下、添付図面を参照してこの発明について具体的に説明する。第1図はこの発明の実施例に係る情報記録媒体を示す断面図である。基板1はポリオレフィン、エポキシ、ポリカーボネート(PC)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)等のプラスチック、又はガラス等、この技術分野で通常用いられる材料で形成されている。この基板1の上に、保護層3、記録層2、保護層4及び保護層5がこの順に形成されている。

保護層3及び保護層4は、記録層2を挟むよう

な情報が安定である情報記録媒体を提供することを目的とする。

#### [発明の構成]

##### (課題を解決するための手段)

この発明にかかる情報記録媒体は、基板と、光ビームの照射によって照射部分が相異なる2つの相間で相変化する記録層とを有する情報記録媒体であって、前記記録層は、一般式( $Mg_{100-x-y-z}, Zn, A, D$ ) (ただし、 $x, y, z$ は原子%で表わされ、夫々 $0 < x < 100$ 、 $0 < y < 100$ 、 $0 < z < 25$ の範囲内にあり、AはTe, Se, Ge, Si及びSbからなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、DはTi, Pb, Bi, Pt及びAuからなる群から選択される少なくとも1種の元素である。)で表される組成の合金を含むことを特徴とする。

##### (作用)

Mg-Zn合金に上記Aで表される元素を含有させた合金は、前述のような相変化型記録媒体

に配設されており、有機高分子材料、例えばPMMA、ポリスチレン等の熱可塑性樹脂若しくは紫外線硬化樹脂(所謂2P樹脂)、又はSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlN、ZnS、若しくはZrO<sub>2</sub>等の誘電体で形成される。これら保護層3、4は記録層2が空気中の水分の影響を受けることを未然に防止する作用、及び記録・消去の際にレーザビーム等の光ビームにより記録層2の照射部分が飛散したり穴が形成されてしまうことを防止する作用を有している。これら保護層3、4はスピンコート法、蒸着法、スパッタリング法等によって好適に形成することができる。なお、これら保護層3、4の厚みは10Å乃至数十μmであることが好ましい。

保護層5は情報記録媒体取扱う際の表面での傷やほこり等を防止するために配設されるもので、スピンコート法等により紫外線硬化樹脂を塗布し、これに紫外線を照射して硬化させること等により形成される。この保護層5の層厚は100Å乃至数十μmであることが好ましい。なお、保護層3、

4, 5は設けることが好ましいが、必ずしも設けなくてもよい。

記録層2は、 $(Mg_{100-x-y-z}, Zn_xA_y)_{100-D}$ 、

(ただし、 $x, y, z$ は原子%で表わされ、夫々 $0 < x < 100, 0 < y < 100, 0 < z < 25$ の範囲内にあり、 $A$ は $Te, Se, Ge, Si$ 及び $Sb$ からなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、 $D$ は $Tl, Pb, Bi, Pt$ 及び $Au$ からなる群から選択される少なくとも1種の元素である。)で表される合金で形成されており、蒸着法、スパッタリング法等によって好適に形成することができる。なお、合金ターゲットを使用して蒸着又はスパッタリングする場合には、ターゲット組成と実際に形成される膜の組成とに差があることを考慮する必要がある。また、多元同時蒸着又は多元同時スパッタリング等によって成膜することもできる。記録層2の層厚は100乃至3000Åであることが好ましい。

記録層2の主体をなす $Mg_{100-x-y-z}, Zn_xA_y$ は、照射する光ビームの条件を変えることにより

結晶と非晶質との間で相変化し得る材料であり、 $A$ で表される元素の存在により結晶と非晶質との間の光学的特性(反射率又は透過率等)の変化を増大させることができる。また、このような組成の合金に $D$ で表される元素を25原子%未満含有させることにより、非晶質を安定化させることができ、更に、結晶化速度を大きくすることができる。従って、記録層2を上述した組成にすることにより、再生信号を大きくすること、及び、記録した情報を安定して保持することができ、更に、初期化、記録及び消去を高速化することができる。

なお、記録層2における $D$ 元素の含有量が25原子%以上になると、非晶質の安定性が低下してしまうので、 $D$ 元素の含有量は25原子%未満とする。

次に、第2図及び第3図を参照しながらこの実施例に係る情報記録媒体の記録層の形成方法の一例について説明する。第2図はこの実施例の記録層を形成するために用いられるスパッタリング装置の概略構成を示す縦断面図、第3図はその横断

面図である。図中10は真空容器を示し、この真空容器10はその底面にガス導入ポート11及びガス排出ポート12を有している。ガス排出ポート12は排気装置13に接続されており、この排気装置13により排出ポート12を介して真空容器10内が排気される。また、ガス導入ポート11はアルゴンガスボンベ14に接続されており、このボンベ14から真空容器10内にガス導入ポート11を介してスパッタリングガスとしてのアルゴンガスが導入される。真空容器10内の上部には、基板支持用の円板状の回転基台15がその面を水平にして配設されており、その下面に基板1が支持され、図示しないモータによって回転されるようになっている。また、真空容器10内の底部近傍には、基台15に対向するように、夫々記録層の構成する所定元素で形成されたスパッタリング源21, 22, 23が配設されており、各スパッタリング源には図示しない高周波電源が接続されている。これらスパッタリング源21, 22, 23の情報には、夫々モニタ装置24,

25, 26が設けられており、これらモニタ装置により各スパッタリング源からのスパッタリング量をモニタし、記録層が所定の組成になるように各スパッタリング源に投入する電力量を調節するようになっている。

このようなスパッタリング装置においては、まず、排気装置により真空容器10内を例えば $10^{-6}$ Torrまで排気する。次いで、ガス導入ポート11を介して容器10内にアルゴンガスを導入しつつ、排気装置13の排気量を調節して真空容器10内を所定圧力のアルゴンガス雰囲気保持する。この状態で、基板1を回転させつつ、スパッタリング源21, 22, 23に所定時間所定の電力を印加する。これにより、基板1に所定組成の記録層が形成される。なお、保護層を形成する場合には、記録層2の形成に先立ち、保護層の組成に調整されたスパッタリング源を用いて上述したようにスパッタリングすることにより基板1上に保護層3を形成し、その後記録層2を形成し、更に保護層3を形成する場合と同様の条件で記録

層2の上に保護層4を形成することができる。

次に、この発明の情報記録媒体における初期化、並びに、情報の記録、消去及び再生について説明する。

#### 初期化

記録層2は成膜直後に通常非晶質であるが、情報を記録するためには結晶である必要があるので、レーザビーム等の光ビームを記録層2に全面照射して加熱徐冷し、記録層2を結晶化する。

#### 記録

高出力でパルス幅が短い光ビームを記録層2に照射し、照射部分を加熱急冷して非晶質に相変化させ、記録マークを形成する。

#### 消去

記録層2に形成された記録マーク部に、記録の際よりも低出力でパルス幅が長い光ビームを照射して記録マーク部を結晶に相変化させ、情報を消去する。

#### 再生

情報を記録した記録層2に比較的弱い光ビーム

この際に、記録層の構造はX線回折により解析し、結晶化温度は高感度示差走査熱量計で測定した。第1表から明らかなように、いずれも成膜直後に非晶質であり、その結晶化温度は150℃以上であった。即ち、これらサンプルの非晶質状態の安定性が高いことが確認された。

#### 試験例2

第1図に示した層構成を有する6個のサンプルを作製した。その際の記録層の組成を第2表に示す。

第 2 表

番号	サ ン プ ル 組 成
A	Mg <sub>60</sub> Zn <sub>30</sub> Te <sub>10</sub>
B	(Mg <sub>60</sub> Zn <sub>30</sub> Te <sub>10</sub> ) <sub>95</sub> Tl <sub>5</sub>
C	(Mg <sub>60</sub> Zn <sub>30</sub> Te <sub>10</sub> ) <sub>95</sub> Pb <sub>5</sub>
D	(Mg <sub>60</sub> Zn <sub>30</sub> Te <sub>10</sub> ) <sub>95</sub> Bi <sub>5</sub>
E	(Mg <sub>60</sub> Zn <sub>30</sub> Te <sub>10</sub> ) <sub>95</sub> Pt <sub>5</sub>
F	(Mg <sub>60</sub> Zn <sub>30</sub> Te <sub>10</sub> ) <sub>95</sub> Au <sub>5</sub>

これらサンプルのうちサンプルAは記録層が

を照射し、記録マーク部と非記録部との間の光学的特性、例えば反射率の差を検出して情報を読取る。

次に、この発明の試験例について説明する。

#### 試験例1

耐熱ガラス基板上に、この発明の記録層の組成範囲内の薄膜を第2図及び第3図に示すスパッタリング装置により形成して13個のサンプルを作製した。これらサンプルの薄膜組成、成膜直後の構造、及び結晶化温度を第1表に示す。

第 1 表

番号	組 成	膜の構造	結 晶 化 温度 (℃)
1.	(Mg <sub>60</sub> Zn <sub>30</sub> Te <sub>10</sub> ) <sub>95</sub> Tl <sub>5</sub>	非 結 晶	190
2.	(Mg <sub>60</sub> Zn <sub>30</sub> Te <sub>10</sub> ) <sub>95</sub> Pb <sub>5</sub>	"	150
3.	(Mg <sub>60</sub> Zn <sub>30</sub> Te <sub>10</sub> ) <sub>95</sub> Bi <sub>5</sub>	"	150
4.	(Mg <sub>60</sub> Zn <sub>30</sub> Te <sub>10</sub> ) <sub>95</sub> Pt <sub>5</sub>	"	190
5.	(Mg <sub>60</sub> Zn <sub>30</sub> Te <sub>10</sub> ) <sub>95</sub> Au <sub>5</sub>	"	160
6.	(Mg <sub>60</sub> Zn <sub>30</sub> Se <sub>10</sub> ) <sub>95</sub> Tl <sub>5</sub>	"	240
7.	(Mg <sub>60</sub> Zn <sub>30</sub> Se <sub>10</sub> ) <sub>95</sub> Pb <sub>5</sub>	"	170
8.	(Mg <sub>60</sub> Zn <sub>30</sub> Se <sub>10</sub> ) <sub>95</sub> Bi <sub>5</sub>	"	170
9.	(Mg <sub>60</sub> Zn <sub>30</sub> Se <sub>10</sub> ) <sub>95</sub> Pt <sub>5</sub>	"	230
10.	(Mg <sub>60</sub> Zn <sub>30</sub> Se <sub>10</sub> ) <sub>95</sub> Au <sub>5</sub>	"	200
11.	(Mg <sub>60</sub> Zn <sub>30</sub> Ge <sub>10</sub> ) <sub>95</sub> Tl <sub>5</sub>	"	160
12.	(Mg <sub>60</sub> Zn <sub>30</sub> Si <sub>10</sub> ) <sub>95</sub> Tl <sub>5</sub>	"	180
13.	(Mg <sub>60</sub> Zn <sub>30</sub> Sb <sub>10</sub> ) <sub>95</sub> Tl <sub>5</sub>	"	150

Mg-Zn-Te 3元系合金で形成された比較例であり、サンプルB～Fはこの発明の範囲内のものである。これらサンプルについて、基板側から種々のパルス幅の単一パルスレーザビームを記録層に集光照射し、パルス幅と照射部分の反射率との間の関係を把握した。その結果を第4図に示す。第4図は横軸に照射するレーザビームのパルス幅をとり、縦軸に反射率変化量をとって、これらの関係を示すグラフである。このグラフにおいて急激に反射率変化量が増加するところが非晶質から結晶への相変化に対応する。このグラフから明らかなように、第4元素として夫々Tl, Pb, Bi, Pt, Auを添加したサンプルB～Fは、結晶化のためのレーザビームのパルス幅が第4元素を添加しないサンプルAに比較して短くてよいことがわかる。即ち、これら第4元素を添加することにより結晶化速度を高速化することができた。中でも、第4元素としてTlを用いたサンプルBが最も結晶化速度が大きかった。

Mg-Zn-Se、Mg-Zn-Ge、Mg-

Zn-Teに第4元素として夫々Tl, Pb, Bi, Pt, Auを添加して記録層を形成した場合にも同様な効果を得ることができた。

### 試験例3

Mg<sub>60</sub>Zn<sub>30</sub>Te<sub>10</sub>に対し第4元素としてTl, Pb, Bi, Pt, Auを夫々添加量を変化させて含有させた合金薄膜を、試験例1と同様に夫々ガラス基板上に形成した複数のサンプルを作製した。これらのサンプルについて試験例1と同様の方法により結晶化温度を測定した結果、第4元素の添加量が25原子%以上のサンプルはいずれも結晶化温度が低く、非晶質の安定性が悪かった。

#### [発明の効果]

この発明によれば、記録層として(Mg<sub>100-x-y-z</sub>, Zn<sub>x</sub>, A<sub>y</sub>)<sub>100-z</sub>, D: (ただし、x, y, zは原子%で表わされ、夫々0 < x < 100、0 < y < 100、0 < z < 25の範囲内にあり、AはTe, Se, Ge, Si及びSbからなる群から選択される少なくとも1種の元素で

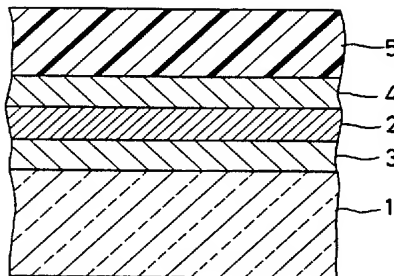
あり、DはTl, Pb, Bi, Pt及びAuからなる群から選択される少なくとも1種の元素である。)で表される組成の合金を適用したので、記録層における結晶と非晶質との間の光学的特性の差が大きく、非晶質の安定性が高く、更に結晶化速度が大きい。従って、再生信号レベルが高く、非晶質記録マークの安定性に優れ、しかも初期化、記録及び消去を高速で実施することができるという極めて特性が優れた情報記録媒体を得ることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

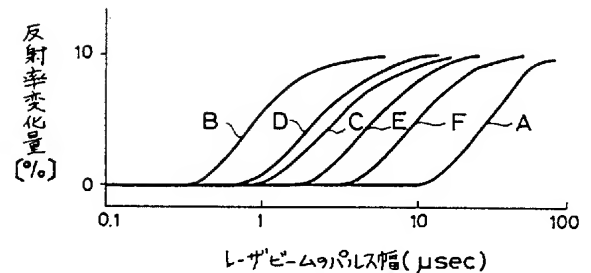
第1図はこの発明の実施例に係る情報記録媒体を示す断面図、第2図は記録層を形成するための装置の概略構成を示す縦断面図、第3図はその横断面図、第4図は照射するレーザービームのパルス幅と反射率変化量との関係を示すグラフ図である。

1; 基板、2; 記録層、3, 4, 5; 保護層。

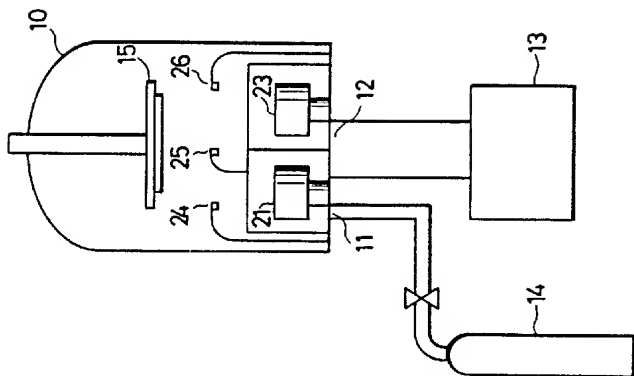
出願人代理人 弁理士 鈴江武彦



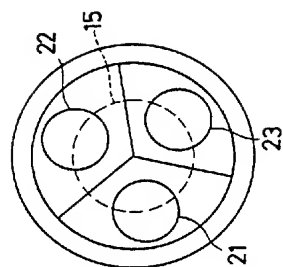
第1図



第4図



第 2 図



第 3 図

**PAT-NO:** JP401287838A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 01287838 A  
**TITLE:** INFORMATION RECORDING MEDIUM  
**PUBN-DATE:** November 20, 1989

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
KOBAYASHI, TADASHI	

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
TOSHIBA CORP	N/A

**APPL-NO:** JP63118470  
**APPL-DATE:** May 16, 1988

**INT-CL (IPC):** G11B007/24 , B41M005/26

**US-CL-CURRENT:** 428/689

**ABSTRACT:**

**PURPOSE:** To increase a reproduction signal and to execute initialization and recording and erasing at a high speed by incorporating an alloy having a specific compsn. into a recording layer.

**CONSTITUTION:** The alloy of the compsn. expressed by the formula  $(\text{Mg}_{100-x-y}\text{Zn}_x\text{A}_y)_{100-z}\text{D}_z$  (x, y, z are, by atomic%, 0 ≤ x+y+z ≤ 100) COPYRIGHT: (C)1989, JPO&Japio

